

簡易型近赤外分光計による 果実及び野菜中の糖度及び酸度の測定

豊田正武・生信梓・藤井亜由美・秋庭理紗・福田佳奈
藤井直子・山岸里美・稲葉容子・臼杵範子・矢野るみこ
浅越真由美・荒井睦美・河内佑奈・八木愛子

食生活科学科 生活基礎化学研究室

Measurement of Sugar and Acid Contents in Fruits and Vegetables
by Compact Near Infrared Spectroscopy with Fiber Optics

Masatake TOYODA, Azusa IKINOBU, Ayumi FUJII, Risa AKINIWA, Kana FUKUDA,
Naoko FUJII, Satomi YAMAGISHI, Yoko INABA, Noriko USUKI, Rumiko YANO,
Mayumi ASAGOE, Mutsumi ARAI, Yuna KAWAUCHI and Aiko YAGI
Department of Food and Health Sciences

The performance of the compact NIR instrument(Fruit Selector) in determining the total sugar and total acid contents of several fruits and vegetables was tested with comparing of Brix sugar meter and liquid sugar meter for total sugar contents, and titratable acidity and liquid acidimeter for total acid contents. A good correlation was obtained between total sugar contents by Fruit Selector and those by the existing two methods in seven kinds of fruits and vegetables. It was found that the total sugar contents of carrot, radish, onion and eggplant not covered by the instrument could be measured by using Fruit Selector. A good correlation was also obtained between the total acidity by Fruit Selector and those by titratable acidity in 3 kinds of fruits and vegetables. It was shown that the total acid contents of pineapple and kiwi fruits not covered by the instrument could be measured by using Fruit Selector. We tried to develop a calibration equation that relates the total sugar content (Brix) to the spectra of banana fruit, and found that the total sugar contents of banana fruit might be estimated by using Fruit Selector under a suitable calibration equation.

Key words : vegetables (野菜), fruits (果実), NIR spectrometry (近赤外分析), sugar content (糖度), acidity (酸度), banana (バナナ)

1. 緒言

非破壊分析法（以下、非破壊法と略す）は、対象物に前処理を施さず生そのままの状態でも目的成分を分析できることと、迅速にデータが得られることを最大の特徴とする方法である。非破壊法には、紫外分光法、可視分光法、近赤外分光法、赤外分光法、光音響分光法などが利用されている。近赤外分光法¹⁻³⁾については、既に農産物成分の測定に関し、多方面で利用または研究がなされている⁴⁻¹²⁾。この方法の原理は、対象農産物試料に近赤外線を照射し、試料から透過または反

射してきた近赤外線を受光して近赤外線スペクトルを得る。得られた二次微分スペクトルデータを目的変数として多変量解析を行い、従来法（破壊分析）により分析した値と比較し、試料の目的成分の検量式（推定式）を作成する。この検量式を用いて対象試料の成分定量を行う方法である。

本研究の目的は、果実及び野菜の糖度及び酸度を簡易に測定できる携帯型の近赤外分光分析装置として市販されているフルーツセレクターを用い¹³⁻¹⁵⁾、測定可能な対象青果物以外の青果物についてクボタから提供

されている品目別検量式が適用可能かどうかをまず調査し、一部の青果物には応用できることが分かったので報告する。また提供検量式では測定できない青果物について、測定可能な検量式の検討を行った。すなわち、バナナについて、スペクトルデータと破壊法による糖度との関連性を解析し、検量式の構築を試みたので報告する。

2. 方法

1) 実験器具及び材料

装置：クボタ近赤外分光分析装置「フルーツセクター：型式K-B A 100」

測定条件：スペクトル範囲（測定波長 740 ～ 990nm、間隔 2 nm）、蓄積時間は個々に設定した（キウイは 50ms、バナナは 100ms）

糖度計：ポケット糖度計（液体糖度計）（PAL-1）ATAGO、Brix 糖度計 ATAGO

酸度計：デジタル酸度計 FT-1「Fine フルーツテスタ：型式 FT-1」（株）東京硝子器械

糖度測定試料：市販のりんご 3 種（ジョナゴールド、フジ、王林）、トマト 1 種（桃太郎）、桃 1 種（白鳳）、ブドウ 2 種（デラウェア、巨峰）、柿 1 種（次郎）、梨 1 種（幸水）、メロン 1 種（イエローキング）、ニンジン、フルーツニンジン、大根 1 種（青くび大根）、タマネギ 1 種、ナス 1 種、バナナ 4 種（サニート、ドルル、山バナナ、イエロー）を購入して用いた。

酸度測定試料：市販のみかん、でこぼん、オレンジ、りんご（フジ、王林）、トマト、パイナップル（黄金パイナップル）、キウイフルーツ（ゼスプリグリーン）

2) 実験方法

2-1) 既存の検量式による方法；青果物（果実及び野菜）それぞれの汚れを拭き、フルーツセクターによる測定を行う。測定部分によって糖度の違いがあることを考慮し、試料の赤道部を選択し、4 方向または 2 方向から測定し、その平均値を用いた。た

だし、メロンは底部でのみ 1 回測定した。非破壊法による測定後、皮を剥き種及びへたを取り除き、可食部を取り出す。可食部から果汁を抽出し、試料によっては濾過後、糖度計で糖度測定、酸度計で酸度測定または直接酸度測定を行った。直接酸度測定は定法に従い、0.1mol/L NaOH 溶液にて滴定し、リンゴ酸として計算したリンゴ以外はクエン酸として酸度を求めた³⁾。

非破壊法による値と破壊法による値のバイアス（レベル差）を求め、フルーツセクターのバイアス調整を行い、対象試料の測定をフルーツセクターで行い、結果を破壊法の数値と比較し、バイアス補正が正しく行われたかどうかを t 検定で調べた。

2-2) 糖度用新規検量式の設定；試料の未熟から完熟に至るまでの変化を求めるため、追熟したバナナを遮光カバーで測定部を覆い、2 方向から測定し、各二次微分スペクトルデータの平均値を求めた。次に、可食部から果汁を抽出し、破壊法による糖度測定を行った。スペクトルデータは『EXCEL アドインによる多変量解析 ver.5.0』を用いて、主成分分析（PCA）を行ない、糖度との関連性及びスペクトル変化に対応する波長を選択した。EXCEL 多変量解析 ver.5.0 を用いて重回帰分析を行いバナナ測定用検量式として、3 本の検量式を作成した。これら検量式をフルーツセクターにダウンロードし、検量式の評価を行った。

3. 結果

1) 数種果実の糖度の近赤外法と糖度計の比較

表 1 に糖度の測定対象品目となっている 7 種果実について、フルーツセクターで測定した結果をブリックス糖度計及び液体糖度計で測定した糖度の結果とを比較して示した。バイアスの欄に示すように、リンゴ、桃、梨、ブドウ及び柿では 5 ～ 10 試料についてフルーツセクターの値とブリックス糖度の値の間に有意差が見られたので、表に示すバイアスを設定後、再度測定を行い比較した。その結果いずれの青果物試料でも近赤外法による測定値はブリックス糖度との間に有意な差が見られなかった（ $p < 0.05$ ）。1 回のみ測定したメロンでも全試料のブリックス糖度と良く一致していた。従って、一部の青果物については適切なバイア

ス設定を行えば、果実を破壊することなく良好に糖度が測定できた。市販の液体糖度計で測定した糖度も良く一致し有意差は見られなかった。

2) 野菜中の糖度測定へ近赤外法の応用

表 2 に糖度の測定対象品目となっていない、数種野菜中の糖度を規定の品目で測定した結果を示した。ニンジンとフルーツニンジンの品目設定はナシの検量式

が適し、バイアスー 0.9 で測定可能となった。また、ニンジンは本実験では中央部分について測定した値を示したが、部位により甘さに相違があることが知られているため、上部、中部及び下部についてフルーツセクターで別々に測定した結果、それぞれ 8.9%、8.5% 及び 8.5% で、フルーツニンジンでは 8.8%、8.7% 及び 8.3% となり、糖度には上部＞中部＞下部の傾向が見られることが容易に判定可能であった。

表 1 数種果実試料中糖度の測定結果の比較

試料	種類	試料数	バイアス	糖度(%)		
				フルーツセクターの 平均値	Brix糖度計の 平均値	液体糖度計 (PAL-1)の平均値
リンゴ	ジョナゴールド	10	-1.2	12.0±0.2	12.0±0.4	11.7±0.7
	フジ	10	-1.9	11.5±0.4	11.7±0.8	11.7±0.9
	王林	5	-1.0	14.2±0.6	14.4±0.9	13.8±0.9
トマト	桃太郎	10	0.0	5.3±0.4	5.1±0.6	5.1±0.6
桃	白鳳	5	-1.4	12.8±0.8	12.6±0.6	12.7±0.5
梨	幸水	10	-0.9	11.4±0.2	11.2±0.3	11.1±0.6
ブドウ	デラウェア	5	1.6	22.0±0.8	21.8±1.2	21.9±1.3
	巨峰	5	-4.0	18.7±0.0	18.4±0.9	18.5±0.2
柿	次郎柿	5	-0.6	15.8±0.4	15.6±0.8	15.2±0.8
メロン	イエローキング	3	0.0	12.0±0.2	11.9±1.3	11.7±1.5

表 2 数種野菜試料中糖度の簡易測定

試料	種類	フルーツセ クターの 品目設定	試料数	バイアス	糖度(%)		
					フルーツセク ターの平均値	Brix糖度計の 平均値	液体糖度計 (PAL-1)の平均値
ニンジン	ニンジン	ナシ	10	-0.9	9.2±0.2	9.3±0.4	8.0±0.3
	フルーツニンジン	ナシ	3	-0.9	8.7±0.2	8.6±0.3	7.7±0.2
大根	青くび大根	モモ	6	0.6	4.4±0.5	4.5±0.3	4.0±0.3
玉ねぎ		ナシ	9	0.0	9.5±0.6	9.5±0.7	9.5±0.7
ナス		メロン	17	-3.1	5.5±0.4	5.3±0.3	4.6±0.2

表 3 数種果実・野菜試料中酸度の比較

試料	種類	試料数	バイアス	酸度(%)		
				フルーツセクター の平均値	滴定酸度の 平均値	FT-1測定 の平均値
みかん	みかん	10	-0.1	0.52±0.09	0.49±0.19	—
	でこぼん	10	+0.4	1.14±0.13	1.01±0.24	1.02±0.27
	オレンジ	10	0.0	0.72±0.10	0.78±0.18	0.71±0.19
リンゴ	フジ	9	0.0	0.19±0.03	0.23±0.05	—
	王林	9	-0.11	0.11±0.04	0.11±0.03	—
トマト	完熟トマト	5	+0.17	0.40±0.01	0.39±0.04	0.71±0.04
	未熟トマト	10	+0.1	0.43±0.03	0.45±0.04	0.42±0.05

表 4 2 種果実試料中酸度の簡易測定

試料	種類	フルーツセ クターの品 目設定	試料数	バイアス	酸度(%)	
					フルーツセクター の平均値	滴定酸度の 平均値
パイナップル	黄金パイン	みかん	6	-0.41	0.71±0.05	0.72±0.17
キウイ	ゼスプリグリーン	トマト	10	+0.35	1.35±0.11	1.40±0.09

大根の品目設定はモモが適し、バイアスは+ 0.6 で測定可能となった。玉ネギの品目設定はナシが適し、バイアス補正なしにそのまま測定可能であった。ナスの品目設定はメロンが適し、バイアスは- 3.1 で測定可能となり、いずれも近赤外法の値と液体糖度計の値に有意差はなかった。他の野菜も検討したが、カブやサツマイモについては測定条件設定に関し更に検討が必要であった。なお、液体糖度計で測定した結果は玉ネギ以外いずれも低い値となり、野菜類への応用性は限定的と思われた。

3) 数種果実の酸度の近赤外法と滴定酸度との比較

表 3 に酸度の測定対象となっている品目のみかん、リンゴ及びトマトについて、フルーツセクターによる酸度と滴定酸度を比較した結果を示した。みかんはバイアス- 0.10 で測定可能であった。リンゴのフジと王林はバイアス+ 0.0 と- 0.11 で測定可能であった。トマトの完熟と未熟品はバイアス+ 0.17 と+ 0.1 で測定可能であった。滴定酸度と酸度計 (FT-1) による測定値については、柑橘類及び未熟トマトでは良い相関性があった。なお、他の食品については FT-1 機器の故障により測定していない。

4) 果実中酸度測定への近赤外法の応用

表 4 に酸度の測定対象品目となっていない、数種青果物中の酸度を規定の品目で測定した結果を示した。パイナップルの品目設定はみかんが適しバイアス- 0.42 で測定可能であった。マンゴーの品目設定はトマトが適しバイアス- 1.14 で測定可能であった。キウイの品目設定はトマトが適しバイアス+ 0.35 で測定可能であった。近赤外法と滴定酸度との間に有意差はなかった。キウイを室温に 14 日間保存し放置試験を行ったところ、購入 0 日目の硬いキウイの酸度は 1.40 であり、4 日で 1.39、8 日で 1.32、11 日で 1.31、14 日目の軟化したキウイでは 1.30 であり、熟成に従い酸度の減少傾向が認められた。

5) バナナの糖度の近赤外法による簡易測定の試み

エクアドル産のバナナ SANITO を ALL GREEN の状態で購入し、室温保存し、購入後 1 日目の青緑色の状態、4 日目の黄緑色の状態及び 8 日目の部分的に黒点化した黄色の完熟状態 (STAR) までの間、近赤

外線スペクトルを測定し、同時に糖度を Brix 糖度計で測定した。購入後 1 日目の Brix 糖度は 3 試料で 5.2 ~ 9.2%、平均 7.7% と低かったが、4 日目の 6 試料で 22.6 ~ 24.8%、平均 24.1% と約 3 倍に増加した。8 日目の 6 試料では 24.2 ~ 25.0%、平均 24.5% と僅かに有意に増加していた。全 15 試料の 2 次微分スペクトルを図 1 に示した。これらスペクトルデータを PCA で解析し、スペクトルの散布図から得られた関係式に数値を代入して求めた最も寄与率の高い第 1 主成分の得点と次に寄与率の高い第 2 主成分の得点との関係式を図 2 に示した。これら主成分得点ではバナナ 15 試料は未熟、熟及び完熟の 3 グループにほぼ分類できることが分かった。糖度の違いよりもスペクトルパターンの差の方が熟度の判別可能性が高いことを示唆していると考えられた。

図 1 のスペクトルから固定波長として変化の大きい波長の 844、916 及び 928nm を選択し、変化の少ない部分の波長の 780nm、786nm 又は 856nm のデータを組み合わせて、検量式 1、2 及び 3 を作成した。3 種検量式をフルーツセクターにダウンロードし、フィリピン産バナナ (グラシオ) 11 試料で糖度を測定し、Brix 糖度と比較したところ、波長 780nm、844nm、916nm 及び 928nm を用いた検量式 1 の数値が最も Brix 糖度に近い値が得られた。そこで、検量式 1 を用い、バイアス- 5.7 で Dole 6 試料、山バナナ 10 試料及び Yellow 10 試料の合計 26 試料についてフルーツセクターで糖度を測定し、同時に Brix 糖度も測定した。未熟のバナナでやや差が見られたが、フルーツセクターによる糖度の平均値は 17.5% で、Brix 糖度は 17.9% であり平均値はよく一致し $r = 0.919$ の相関性があった。近赤外法によりバナナの糖度が簡易に測定可能であることが分かった。なおバイアスが大きくなった理由は、検量式作成時のバナナの品種と実測時の品種が相違したためと考えられた。

4. まとめ

近赤外分光法は、非破壊分析法として測定対象物質をそのままの状態直接分析できる利点がある。食品試料では、前処理せずに生のままの試料から迅速かつ簡便に情報が得られることから、既に果物、野菜等の糖度、酸度及び水分測定に応用され、実用化されている。本研究ではこの近赤外法の応用性を検証する目的

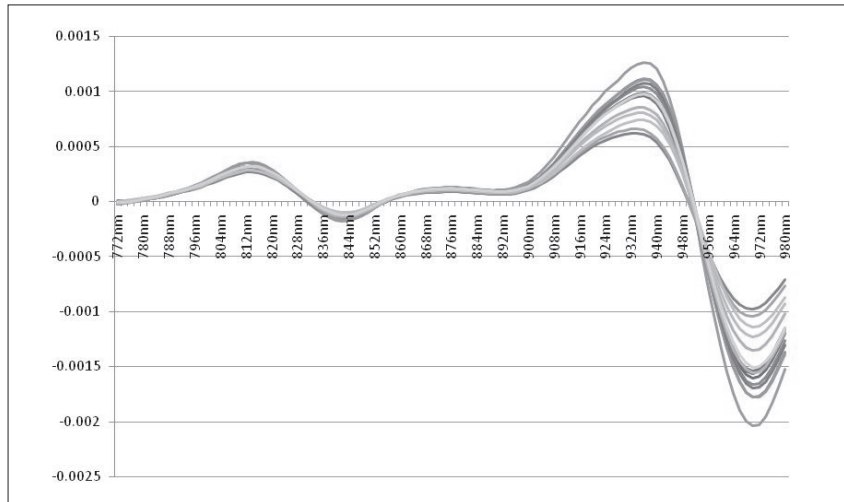


図 1 バナナ 15 試料の近赤外 2 次微分スペクトル

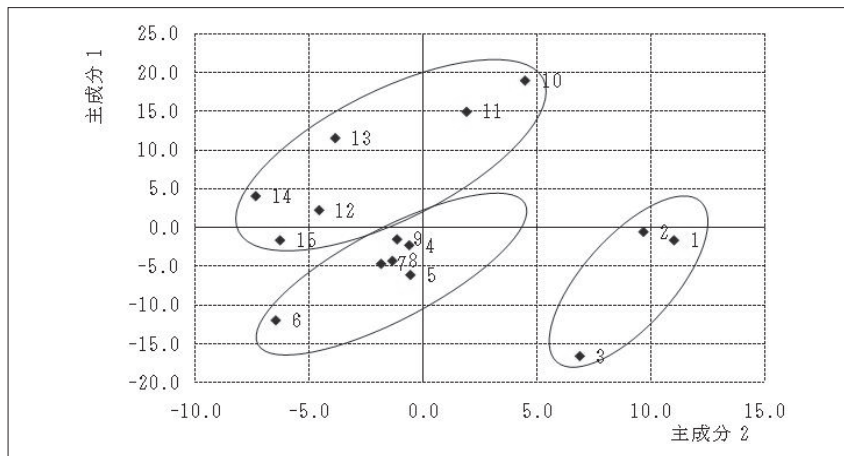


図 2 バナナ 15 試料の 2 次微分スペクトルの PCA による
第 1 主成分と第 2 主成分の主成分得点の相関

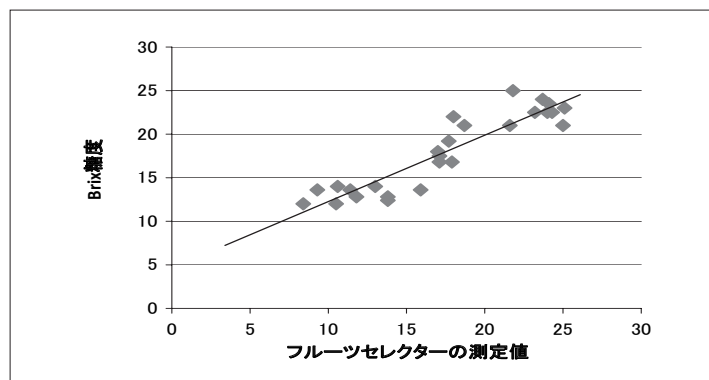


図 3 バナナ 15 試料の糖度のフルーツセレクトターの
測定値と Brix 糖度との相関

で、市販の簡易型近赤外分光装置（フルーツセクター）を用い、果物及び野菜について、糖度は破壊法である Brix 糖度計及び液体糖度計の測定値と比較し、また酸度については破壊法の滴定酸度及び酸度計の測定値と比較した。また本機器の対象範囲外の青果物試料への応用性も検討した。その結果、近赤外法で測定した糖度は Brix 糖度及び液体糖度計の測定値と良く一致し、ニンジン、ダイコン、タマネギ及びナスの糖度測定への応用が可能であることが分かった。また酸度については、滴定酸度と良く一致し、パイナップル及びキウイへも応用可能であることが分かった。バナナについては新たに近赤外法による糖度測定を試み、品種による相違は大きいのが、適切な検量式を用いれば非破壊法による測定が可能であることが分かった。

謝辞

検量式等条件設定にご協力いただき、また本論文作成に当たりご校閲頂きました、(株)クボタの鈴木良治及び石橋仁志氏に深謝いたします。

参考文献

- 1) 尾崎幸洋、河田聡編、近赤外分光法 学会出版センター 1998
- 2) 岩本睦夫、河野澄夫、魚住純 近赤外分光法入門 幸書房 1994
- 3) 河野澄夫 食品の非破壊計測ハンドブック 紀伊國屋書店 2003
- 4) 河野澄夫 日本食品保蔵科学学会誌、24、193-200 (1998)
- 5) 堀内正美他 静岡農試研報、36、47-55 (1991)
- 6) 松浦英之他 静岡農試研報、36、57-68 (1991)
- 7) 吉川年彦他 近畿中国農研、76、35-39 (1988)
- 8) 永井耕介他 日本食品低温保蔵学会誌、15、75-81 (1995)
- 9) 藤原孝之、本庄達之助 日本食品科学工学会誌、42、109-117 (1995)
- 10) 藤原孝之、本庄達之助 日本食品科学工学会誌、43、841-848 (1996)
- 11) 吉田誠、曾我綾香 食品と技術、4号 (2007)
- 12) 近藤みゆき 名古屋文理大学紀要、7号 (2007)
- 13) 石橋仁志 果実日本 60 巻 2 号 (2005)
- 14) 鈴木良治 現代農業 2005 年 8 月号
- 15) 森本進 光アライアンス 2009 年 2 月号
- 16) 日本薬学会編：乳製品試験法・注解、58-59、1999